

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074577 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 110/10,
2/38, 4/00, 4/06, 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02038

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2003 (27.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 404.7 4. März 2002 (04.03.2002) DE
102 32 157.4 16. Juli 2002 (16.07.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANG, Gabriele [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: THALHAMMER, Wolfgang; Reitsstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ISOBUTENE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOBUTENPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an isobutene polymer by using a cyclopentene derivative as initiator, the isobutene polymer which is obtained by the inventive method, and certain functionalization products thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers unter Verwendung eines Cyclopenten-Derivates als Initiator sowie das nach dem Verfahren erhältliche Isobutenpolymer und bestimmte Funktionalisierungsprodukte davon.

WO 03/074577 A1

Verfahren zur Herstellung von Isobutenpolymeren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers sowie das nach dem Verfahren erhältliche Isobutenpolymer und bestimmte Funktionalisierungsprodukte davon.

10 Homo- und Copolymere des Isobutens finden in vielfältiger Weise Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoff-Additiven, als Elastomere, als Klebstoffe oder Kleb-
rohstoffe oder als Grundbestandteil von Dichtungs- und Versiege-
lungsmassen.

15

Die Herstellung von Isobutenpolymeren durch lebende kationische Polymerisation von Isobuten ist bekannt. Das eingesetzte Initia-
torsystem umfasst in der Regel eine Lewis-Säure und eine organi-
sche Verbindung, die mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder ei-
20 nen kationogenen Komplex bildet.

Für die Weiterverarbeitung, beispielsweise zu Dichtungs- und Ver-
siegelungsmassen oder zu Klebe(roh)stoffen, besonders geeignete
Isobutenpolymere sind telechel, d.h. sie weisen zwei oder mehr
25 reaktive Endgruppen auf. Bei diesen Endgruppen handelt es sich
vor allem um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die sich
weiter funktionalisieren lassen, oder um mit einem Terminie-
rungsagens funktionalisierte Gruppen. So beschreibt die EP-A 722
957 die Herstellung telecheler Isobuten-Polymere unter Verwendung
30 eines mindestens difunktionellen Initiators, wie Dicumylchlorid.
Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, dass die beschriebenen
aromatischen Initiatoren zu Indanyl- oder Diindangruppen reagie-
ren können (vgl. Cr. Pratrip, S.A. Mustafa, J.P. Heller, J. Po-
lym. Sci. Part A, Polym. Chem. 1993, 31, S. 2387-2391), was die
35 gezielte Synthese definierter telecheler Isobutenpolymere beein-
trächtigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren be-
reitzustellen, mit dem definierte Isobutenpolymere, vorzugsweise
40 telechele Isobutenpolymere, mit einem einfachen Initiatorsystem
erhältlich sind.

45

2

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers gelöst, bei dem man

- a) Isobuten und
5 b) eine Verbindung der Formel I



worin

- 15 X für Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Acyloxy und
n für 1, 2 oder 3 steht,

in Gegenwart

- 20 c) einer Lewis-Säure

umsetzt.

- 25 Halogen steht bevorzugt für Chlor, Brom oder Iod und insbesondere für Chlor.

- Geeignete Alkoxygruppen sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy; geeignete Acyloxygruppen umfassen Acetyloxy, Propionyloxy
30 und Butyroxy.

In Formel I steht X vorzugsweise für ein Halogen, insbesondere für Chlor. n steht bevorzugt für 1 oder 2, insbesondere für 1.

- 35 Bei der Verbindung der Formel I handelt es sich besonders bevorzugt um 3-Chlorcyclopenten. Diese Verbindung ist an sich bekannt und kann durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Chlorwasserstoff hergestellt werden, vgl. Moffett, Org. Synth. Col.IV, 1969, 238.

- 40 Als Lewis-Säure kommen kovalente Metallhalogenide und Halbmetallhalogenide, die eine Elektronenpaarlücke aufweisen, in Betracht. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus J.P. Kennedy et al. in US 4,946,889, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A-206 756, EP-A-265 053 sowie umfassend in J.P.

- 45 Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York, 1991. Sie sind in der Regel ausgewählt unter Halogen-Verbindungen des Ti-

3

tans, des Zinns, des Aluminiums, des Vanadiums oder des Eisens, sowie den Halogeniden des Bors. Bevorzugt sind die Chloride, und im Falle des Aluminiums auch die Monoalkylaluminiumdichloride und die Dialkylaluminiumchloride. Bevorzugte Lewis-Säuren sind Titan-
 5 tetrachlorid, Bortrichlorid, Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Vanadiumpentachlorid, Eisentrichlorid, Alkylaluminiumdichloride und Dialkylaluminiumchloride. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titantetrachlorid, Bortrichlorid und Bortrifluorid und insbesondere Titantetrachlorid.

10

Es hat sich bewährt, die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors durchzuführen. Als Elektronendonoren kommen aprotische organische Verbindungen in Betracht, die ein an einem Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom befindliches, freies
 15 Elektronenpaar aufweisen. Bevorzugte Donorverbindungen sind ausgewählt unter Pyridinen wie Pyridin selbst, 2,6-Dimethylpyridin, sowie sterisch gehinderten Pyridinen wie 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert-butylpyridin; Amiden, insbesondere N,N-Dialkylamiden von aliphatischen oder
 20 aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid; Lactamen, insbesondere N-Alkylactamen wie N-Methylpyrrolidon; Ethern, z.B. Dialkylethern wie Diethylether und Diisopropylether, cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran; Aminen, insbesondere Trialkylaminen wie Triethylamin; Estern, insbesondere C₁-C₄-Alkylestern
 25 aliphatischer C₁-C₆-Carbonsäuren wie Ethylacetat; Thioethern, insbesondere Dialkylthioethern oder Alkylarylthioethern, wie Methylphenylsulfid; Sulfoxiden, insbesondere Dialkylsulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid; Nitrilen, insbesondere Alkylnitrilen wie Acetonitril und Propionitril; Phosphinen, insbesondere
 30 Trialkylphosphinen oder Triarylphosphinen, wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen.

35

Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt.

40 Bevorzugte derartige siliziumorganische Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel III:



45 worin n für 1, 2 oder 3 steht,

R^a gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-C₁-C₄-alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

R^b gleich oder verschieden sind und C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten oder für den Fall, dass n für 1 oder 2 steht, zwei Reste R^b gemeinsam für Alkylen stehen können.

10

In der Formel III steht n vorzugsweise für 1 oder 2. R^a bedeutet vorzugsweise eine C₁-C₈-Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, oder eine Arylgruppe. Die Variable R^b steht vorzugsweise für eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder für einen Phenyl-, Toly- oder Benzylrest.

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind

20 Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydi-isobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan, Triethoxybenzylsilan und Triethoxyphenylsilan.

25

Die Lewis-Säure wird in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiator-Komplexes ausreicht. Das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Initiator beträgt im Allgemeinen 10:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:4 und speziell 1:1,5 bis 1:4.

30

Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selbst als auch isobutenhaltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Es können auch Monomermischungen des Isobutens mit olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten unter kationischen Polymerisationsbedingungen copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem zur Blockcopolymerisation von Isobuten mit unter kationischen

5

Polymerisationsbedingungen polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren geeignet. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren polymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, und, besonders bevorzugt, mehr als 95 Gew.-% Isobuten, und weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, und insbesondere weniger als 5 Gew.-%, Comonomere.

- 10 Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und
- 15 2-Propylhepten-1. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen wie 1-Trimethoxysilylethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl)-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]ethen,
- 20 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.

- Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen,
- 25 organischen Verbindungen oder deren Gemische in Betracht, die eine geeignete Dielektrizitätskonstante und keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3
- 30 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, n-Pentan und seine Isomeren, n-Hexan und seine Isomeren, sowie n-Heptan und seine Isomeren, sowie n-Octan und seine Isomeren, cyclische Alkane mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan,
- 35 Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie ha-
- 40 logenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. wie Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Chlorethan, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan und 1-Chlorbutan, sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Fluorbenzol. Die als Lösungsmittel verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe umfas-
- 45 sen keine Verbindungen, worin Halogenatome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen.

6

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wovon Toluol besonders bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen halogenierten Kohlenwasserstoff und wenigstens einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff umfassen. Insbesondere umfasst das Lösungsmittelgemisch Hexan und Chlormethan und/oder Dichlormethan. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:4 und insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:2.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung.

Die Abführung der Reaktionswärme erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit den oben als bevorzugt genannten Lösungsmitteln bewährt.

Zur Herstellung von Blockcopolymeren kann das distale Kettenende, d.h. das vom Initiator abgewandte Ende des erhaltenen Isobuten-Polymers, mit Comonomeren, wie den oben aufgeführten, z.B. Vinylaromaten umgesetzt werden. So kann man z.B. zuerst Isobuten homopolymerisieren und anschließend das Comonomer zusetzen. Das dabei neu entstehende Comonomer-stämmige reaktive Kettenende wird entweder deaktiviert oder nach einer der nachstehend beschriebenen Ausführungsformen unter Ausbildung einer funktionellen Endgruppe terminiert oder zur Bildung höherer Blockcopolymere erneut mit Isobuten umgesetzt.

Zum Reaktionsabbruch werden die lebenden Kettenenden deaktiviert, beispielsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Wasser, Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser.

Um difunktionelle (telechele) Isobutenpolymere zu erhalten, terminiert man das distale Kettenende unter Ausbildung einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, wobei man z.B. das reaktive Kettenende mit einem Terminierungsreagenz umsetzt, das an das Kettenende eine ethylenisch ungesättigte Gruppe anfügt, oder geeignet

behandelt, um das reaktive Kettenende in eine solche Gruppe umzuwandeln.

In einer Ausführungsform wird das Kettenende durch Zugabe einer
5 Trialkylallylsilanverbindung, z.B. Trimethylallylsilan, terminiert. Die Verwendung der Allylsilane führt zum Abbruch der Polymerisation unter Einführung eines Allylrestes am Polymerkettenende, vgl. EP 264 214.

10 In einer weiteren Ausführungsform wird das reaktive Kettenende thermisch, beispielsweise durch Erwärmen auf eine Temperatur von 70 bis 200°C, oder durch Behandlung mit einer Base in eine Methy-
15 liden-Doppelbindung überführt. Geeignete Basen sind z.B. Alkalimetallalkoxide, wie Natriummethanolat, Natriummethanolat und Kalium-tert-Butanolat, basisches Aluminiumoxid, Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, und tertiäre Amine, wie Pyridin oder Tributylamin, vgl. Kennedy et al., Polymer Bulletin 1985, 13, 435-439. Bevorzugt wird Natriummethanolat verwendet.

20 In einer weiteren Ausführungsform wird das reaktive Kettenende mit einem konjugierten Dien, wie Butadien, umgesetzt, vgl. DE-A 40 25 961.

In einer weiteren Ausführungsform werden durch Zusatz eines Kop-
25 plungsmittels zwei oder mehrere lebende Polymerketten gekoppelt. "Kopplung" bedeutet die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den reaktiven Kettenenden, so dass zwei oder mehrere Polymerketten zu einem Molekül verbunden werden. Die durch Kopplung erhaltenen Moleküle sind symmetrische telechele oder sternförmige
30 Moleküle mit Cycloalkenylgruppen an den Molekülenden bzw. den Enden der Äste des sternförmigen Moleküls. Auf diese Weise lassen sich auch durch Kopplung von lebenden Copolymeren des Typs AB⁺ Triblockcopolymeren des Typs AB-BA herstellen, worin A für einen Polyisobutenblock und B für einen davon verschiedenen Polymer-
35 block, z.B. einen Polyvinylaromatenblock, steht.

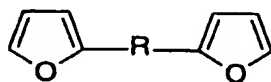
Geeignete Kopplungsmittel weisen beispielsweise wenigstens zwei allylständig zur gleichen oder verschiedenen Doppelbindungen angeordnete elektrofuge Austrittsgruppen, z.B. Trialkylsilylgrup-
40 pen, auf, so dass sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kettenendes in einer konzertierten Reaktion unter Abspaltung der Austrittsgruppe und Verschiebung der Doppelbindung anlagern kann. Andere Kopplungsmittel weisen wenigstens ein konjugiertes System auf, an das sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kette-
45 nendes unter Ausbildung eines stabilisierten Kations elektrophil addieren kann. Durch Abspaltung einer Austrittsgruppe, z.B. eines Protons, entsteht dann unter Rückbildung des konjugierten Systems

8

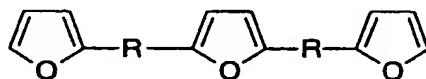
eine stabile σ -Bindung zu der Polymerkette. Mehrere dieser konjugierten Systeme können durch inerte Spacer miteinander verbunden sein.

5 Zu den geeigneten Kopplungsmitteln zählen:

- (i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen, z.B. organische Verbindungen, die wenigstens zwei Furanringe aufweisen, wie



15



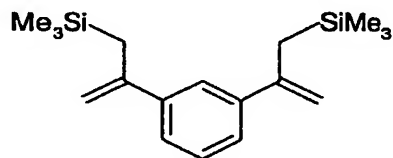
20

worin R für C_1 - C_{10} -Alkylen steht, vorzugsweise Methylen oder 2,2-Propandiyl;

- (ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, wie 1,1-Bis(trialkylsilylmethyl)ethylene, z.B. 1,1-Bis(trimethylsilylmethyl)ethylen,

Bis((trialkylsilyl)-propenyl)benzole z.B.

30



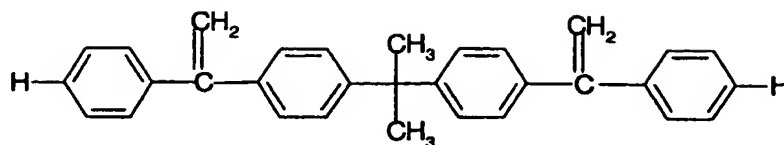
35

(worin Me für Methyl steht),

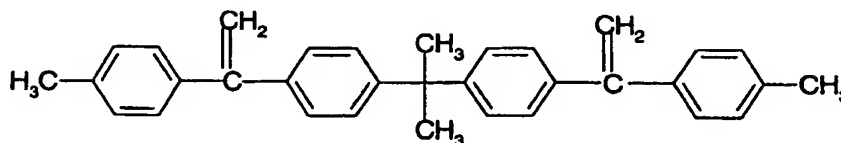
- (iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylidengruppen, wie Bis-diphenylethylene z.B.

45

9



5



10

- 15 Eine Beschreibung geeigneter Kopplungsmittel findet sich in folgenden Literaturstellen; die Kopplungsreaktion kann in analoger Weise zu den dort beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730-733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393-6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121-128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, Maggio, *Polymer Preprints* 1998, 39, 327-328; WO99/24480; US 5,690,861 und US 5,981,785.

25

- Die Kopplung erfolgt in der Regel in Gegenwart einer Lewis-Säure, wobei sich solche Lewis-Säuren eignen, die auch zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion verwendbar sind. Zur Durchführung der Kopplungsreaktion sind außerdem auch die gleichen Lösungsmittel und Temperaturen geeignet, wie man sie zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion einsetzt. Zweckmäßigerweise kann man die Kopplung daher als Eintopfreaktion im Anschluß an die Polymerisationsreaktion im gleichen Lösungsmittel in Gegenwart der zur Polymerisation eingesetzten Lewis-Säure durchführen. Üblicherweise verwendet man eine molare Menge des Kopplungsmittels, die etwa dem Quotienten der zur Polymerisation verwendeten molaren Menge des Initiators der Formel I, dividiert durch die Zahl der Kopplungsstellen des Kopplungsmittels, entspricht.

40

Nach der Terminierung oder Kopplung wird in der Regel das Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten wie Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Entspannung der Reaktionslösung entfernt.

45

10

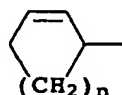
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobuten-Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Der Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$ liegt dabei vorzugsweise unterhalb von 1,40, besonders bevorzugt unterhalb von 1,35.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Isobuten-Polymere sind an einem Kettenende durch den Cycloalkenring des Initiators der Formel I terminiert. Bei der entgegengesetzten Endgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, die wie
 10 oben beschrieben thermisch oder durch Umsetzung des reaktiven Kettenendes mit einer geeigneten Base, einer Trialkylallylsilanverbindung oder einem konjugierten Dien erhältlich ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Isobutenpolymer, das an wenigstens einem Molekülende durch eine Gruppe der Formel II terminiert ist,

20



(II)

worin n für 1, 2 oder 3 steht oder ein Funktionalisierungsprodukt davon, das durch

- 25 i) Hydrosilylierung,
 - ii) Hydrosulforierung,
 - iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
 - iv) Epoxidierung und ggf. Umsetzung mit Nucleophilen,
 - v) Hydroborierung und ggf. oxidative Spaltung,
 - 30 vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
 - vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
 - viii) Hydroformylierung
- erhältlich ist.

35 Die beschriebenen Funktionalisierungsreaktionen können außer an der terminierenden Gruppe II auch an einer entgegengesetzten ungesättigten Endgruppe erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der terminierenden Gruppe II und der entgegengesetzten ungesättigten Gruppe können diese auch unterschiedlich funk-
 40 tionalisiert werden.

i) Hydrosilylierung

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Ver-
 45 fahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines

11

wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterworfen werden.

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z.B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platin-katalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure oder Divinyldisiloxan-Platin-Komplexe, z.B. Tetramethyldivinyldisiloxan-Platin-Komplexe. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$ und RhCl_3 . Geeignet sind weiterhin RuCl_3 und IrCl_3 . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder TiCl_4 sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

Geeignete Silane sind z.B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methylchlorosilan, Dimethylchlorosilan und Trimethylsilyldichlorsilan; Alkoxysilane, wie Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Methyldimethoxysilan, Phenyldimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 140°C, besonders bevorzugt 40 bis 120°C.

Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z.B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z.B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

ii) Hydrosulfurierung

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptane, Aminomercaptane, Thiocarbonsäuren oder Silanthiole, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff wer-

12

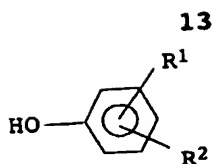
den mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Die Addition von Schwefelwasserstoff erfolgt bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 100°C und einem Druck von 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt von etwa 10 bar. Außerdem erfolgt die Addition
5 vorzugsweise in Gegenwart eines Kationenaustauscherharzes, wie Amberlyst 15. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren,
10 ren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder AlCl_3 , und saure Kationenaustauscher, wie Amberlyst 15. Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind, wie Peroxide oder Azoverbindungen. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die
15 Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 400 bis 10 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

20 iii) Elektrophile Substitution an Aromaten

Zur Derivatisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in
25 Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.
30

Vorzugsweise wird zur Alkylierung eine aktivierte aromatische Verbindung eingesetzt. Geeignete aromatische Verbindungen sind beispielsweise Alkylaromaten, Alkoxyaromaten, Hydroxyaromaten
35 oder aktivierte Heteroaromaten, wie Thiophene oder Furane.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren
40 Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C_1 - C_8 -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,



5

worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH₃ stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

Geeignet sind auch Polyaromaten, wie Polystyrol, Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, oder Copolymere von Aromaten beispielsweise mit Butadien, Isopren, (meth)Acrylsäurederivaten, Ethylen oder Propylen.

Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl₃, AlBr₃, BF₃, BF₃·2 C₆H₅OH, BF₃[O(C₂H₅)₂]₂, TiCl₄, SnCl₄, AlC₂H₅Cl₂, FeCl₃, SbCl₅ und SbF₅. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C₁-C₈-)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C₅-C₈-)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz. Geeignet sind auch Zeolithe sowie anorganische Polysäuren.

40

Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

45

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10°C und $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 5 Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer oder heteroaromatischer Verbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. Im Wesentlichen mono-
- 10 alkylierte Polyisobutenylphenole werden im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Co-katalysator eingesetzt wird.
- 15 Zur weiteren Funktionalisierung kann man das erhaltene Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyiso-
- 20 buten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug ge-
- 25 nommen wird.

iv) Epoxidierung

- Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxid-
- 30 verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826-829 beschrieben, worauf hier Be-
- 35 zug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxidverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H_2O_2 gegebenenfalls
- 40 in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders ge-
- 45 eignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan. Das gebildete Epoxid kann anschließend ringöffnend mit Wasser, Säuren, Alkoholen, Thiolen oder primären

15

oder sekundären Aminen umgesetzt werden, wobei man u.a. Diole, Glycolether, Glycolthioether und Amine erhält.

v) Hydroborierung

5

Zur Funktionalisierung kann man ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird.

- 10 Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -
- 15 Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, Disocamphenylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

20

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylen-

- 25 glykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C .

- 30 Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehin-
- 35 derte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die

40 Reaktion mit alkalischen Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der Anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

45

vi) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z.B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in "Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf vollinhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene.

20

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

25 Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:

30 α) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

35 β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und

40 γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

40

vii) Addition von Halogen oder Halogenwasserstoffen

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addi-

tion werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel fluorhaltige Verbindungen, wie CoF_3 , XeF_2 und Mischungen von PbO_2 und SF_4 eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch chlorhaltige Reagenzien, wie SO_2Cl_2 , PCl_5 etc. eingesetzt werden.

Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

Bestimmte durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Polyisobutene, die an einem Kettenende durch eine Gruppe der Formel II terminiert sind und am entgegengesetzten Kettenende eine davon verschiedene, zuvor beschriebene, terminierende Gruppe aufweisen, können aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der terminierenden Gruppen unterschiedlich funktionalisiert werden. Dies ist insbesondere für die Verwendung des Polyisobutens in Kraft- und Schmierstoffen von Vorteil, da hier hydrophile und hydrophobe Eigenschaften zusammentreffen müssen. Weiterhin ist die einfache Zugänglichkeit der Verbindung der Formel I von Vorteil. Da mit der Verbindung der Formel I nur eine einseitig wachsende Kette initiiert wird, verringert sich die benötigte Menge an Lewis-Säure und Terminierungsreagenz im Vergleich zu polyfunktionellen

18

Initiatoren. Außerdem unterliegt die aus dem Initiator stammende terminierende Gruppe nicht den eingangs genannten Nebenreaktionen, die bei Verwendung von polyfunktionellen aromatischen Initiatoren des Standes der Technik auftreten.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele 1 bis 9: Polymerisation

10

Die verwendete Apparatur bestand aus einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Trockeneiskühlung und zwei kühlbaren 1 l-Tropftrichtern. Beide Tropftrichter enthielten eine Schüttung aus trockenem Molekularsieb 3 Å über Glaswolle. In einem Tropftrichter wurden 600 ml des jeweils in Tabelle 1 aufgeführten Lösungsmittelgemischs 20 min lang bei -78°C getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde in den Reaktionskolben, der auf -70°C vortemperiert war, gegeben. In den zweiten, gekühlten Tropftrichter wurde Isobuten einkondensiert, das man dann innerhalb von 25 min zu dem Lösungsmittelgemisch hinzufügte. Unter starkem Rühren fügte man bei -70°C über ein Septum nacheinander die jeweils in Tabelle 1 aufgeführten Mengen an Elektronendonator, 3-Chlorcyclopenten und Titan-tetrachlorid hinzu. Nach 2-stündigem Rühren bei -50 bis -70°C brach man die Polymerisation durch Zugabe von Ethanol oder Isopropanol ab (Beispiele 1, 7 und 9) oder setzte Allyltrimethylsilan zu, rührte weitere 30 min bei -50 bis -70°C und gab dann Ethanol oder Isopropanol zu (Beispiele 2 bis 6 und 8). Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 3 x mit Wasser gewaschen. Anschließend engte man die Lösung bei 180°C im Vakuum bis zur Trockene ein. Das zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekulargewicht wurden mittels Gelchromatographie ermittelt. Die daraus erhaltenen Werte sowie der Polydispersitätsindex (PDI) sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Die Anwesenheit der Cyclopentenyl-Endgruppe im polymeren Feststoff wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen (δ_{CP} =5,55-5,75).

40

45

Tabelle 1

Bsp.	IB [mol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	He- xan [ml]	CH ₃ Cl [ml]	TiCl ₄ [mmol]	Chlor- CP [mmol]	Donor [mmol]	Allyl TMS [mmol]	T [°C]	M _w	M _n	PDI
1	4,28	300	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-50	5855	4722	1,24
2	4,28	300	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-50	5774	4893	1,18
3	4,28	300	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-70	6251	4846	1,29
4	4,28	300	300	-	13,0	50,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-50	6251	4846	1,29
5	4,28	300	300	-	13,0	30,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-50	9660	8050	1,20
6	4,28	300	300	-	13,0	20,0	Ph(EtO) ₃ Si	6,00	-50	14836	11869	1,25
7	2,20	-	360	240	22,0	2,0	Di-tert-bu- tylpyridin	2,10	-50	68215	58303	1,17
8	4,28	300	300	-	13,0	50,0	Pyridin	6,00	-50	6535	4877	1,34
9	3,11	300	300	-	8,0	174,0	Pyridin	1,90	-70	1127	847	1,33

IB = Isobuten

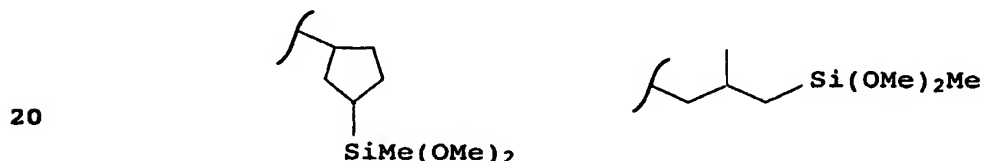
Chlor-CP = 3-Chlorcyclopenten

Allyl TMS = Allyltrimethylsilan

Beispiele 10 bis 12: Hydrosilylierung

Beispiel 10

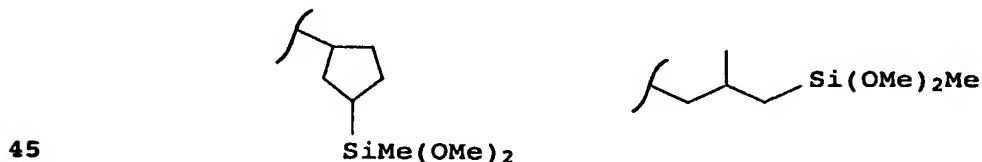
5 67,8 g (0,08 mol) des in Beispiel 9 erhaltenen Polymeren wurden vorgelegt, mit 1 ml einer 0,1 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Isopropanol versetzt und auf 120°C erwärmt. Zur Reaktionsmischung wurden langsam 22,1 g (0,19 mol) Dichlormethylsilan zugegeben und die
10 Temperatur 8 h auf 120°C gehalten. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 100 ml trockenes THF sowie 100 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und Methanol und THF abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit
15 folgenden Endgruppen:



Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Hydrosilylierung des Cyclopentenyl-substituierten Kettenendes (vollständiges Verschwinden der olefinischen Ringprotonen). Die Funktionalisierung des
25 Isopropenyl-substituierten Kettenendes betrug 80 %.

Beispiel 11

30 59,3 g (0,07 mol) des in Beispiel 9 erhaltenen Polymeren wurden in trockenem THF gelöst und mit 1,0 ml 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-platin(0)-Komplex (0,1 M Lsg. in Poly(dimethylsiloxan)) versetzt. Anschließend wurden bei 60°C 19,6 g (0,17 mol)
35 Dichlormethylsilan langsam zugegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 70 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und Methanol und THF abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit folgenden Endgruppen:



21

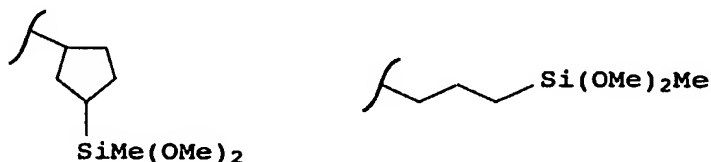
Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Hydrosilylierung des Cyclopentenyl-substituierten Kettenendes (vollständiges Verschwinden der olefinischen Ringprotonen). Die Funktionalisierung des Isopropenyl-substituierten Kettenendes betrug 20 %.

5

Beispiel 12

20 g (4 mmol) Isobuten-Polymer aus Beispiel 2 wurden in 120 ml trockenem Toluol gelöst, mit 0,1 ml einer 0,1 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Isopropanol versetzt und 1,15 g (10 mmol) Dichlormethylsilan zugegeben. Anschließend rührte man 12 h bei 90°C. Dann gab man bei Raumtemperatur 30 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol zu und rührte 12 h bei Raumtemperatur. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit folgenden Endgruppen:

20



25

Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Funktionalisierung beider Kettenenden (vollständiges Verschwinden aller olefinischen Ringprotonen).

Beispiele 13 und 14: Polymerisation und Kopplung

30

Beispiel 13

300 ml Hexan, 300 ml Methylenchlorid und 4,28 mol Isobutylen wurden bei -78 °C vorgelegt und mit 6,0 mmol Phenyltriethoxysilan sowie 90 mmol 3-Chlorcyclopenten versetzt. Die Polymerisation wurde anschließend durch Zugabe von 80 mmol Titan-tetrachlorid gestartet. Nach 90-minütigem Rühren bei -78 °C wurde eine Lösung von 49 mmol 2,5-Bis(2-furylmethyl)furan in Hexan/Methylenchlorid zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei -78 °C brach man die Reaktion durch Zusatz von Wasser ab, trennte die organische Phase ab und filtrierte sie über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittel verblieb ein Polyisobutenpolymer mit $M_n = 5500$ ($M_w/M_n = 1,4$).

45

Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte man eine quantitative Kopplung feststellen, wie durch das Fehlen der Signale der $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -Gruppe bei 1,69 und 1,95 ppm (gegen TMS) bzw. der Signale der

22

olefinischen Protonen des Polyisobuten- α - und - β -Olefins gezeigt wurde.

Beispiel 14

5 300 ml Hexan, 300 ml Methylenchlorid und 4,28 mol Isobutylen wurden bei -78 °C vorgelegt und mit 6,0 mmol Phenyltriethoxysilan, 6,1 mmol Di(tert-butyl)pyridin sowie 50 mmol 3-Chlorcyclopenten versetzt. Die Polymerisation wurde anschließend durch Zugabe von 26 mmol Titan-tetrachlorid gestartet. Nach 90-minütigem
10 Rühren bei -78 °C wurde eine Lösung von 27 mmol 2,5-Bis-(2-furyl-2-propyl)furan in Hexan/Methylenchlorid zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei -78 °C brach man die Reaktion durch Zusatz von Wasser ab, trennte die organische Phase ab und filtrierte sie
15 über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittel verblieb ein Polyisobutenpolymer mit $M_n = 8900$ ($M_w/M_n = 1,5$).

Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte man eine quantitative Kopplung feststellen, wie durch das Fehlen der Signale der $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -
20 Gruppe bei 1,69 und 1,95 ppm (gegen TMS) bzw. der Signale der olefinischen Protonen des Polyisobuten- α - und - β -Olefins gezeigt wurde.

Beispiel 15 (Epoxidierung des Polyisobutens)

25 Im 0,5 l-Vierhalskolben wurde die Lösung von 100 g (0,02 mol) des Polyisobutens aus Beispiel 1 in 100 ml Toluol vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,8 g (0,04 mol) Ameisensäure. Man erwärmte auf 80 °C und tropfte 2,8 g (0,04 mol) H_2O_2 -Lösung
30 dazu. Es wurde 45 min bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur trennte man die wässrige Phase ab. Anschließend wurden 1 g (0,02 mol) Ameisensäure zur organischen Lösung gegeben, erneut auf 80 °C erhitzt und 1,4 g (0,02 mol) H_2O_2 -Lösung zuge-
35 tropft. Nach 1 h bei 90 °C wurde die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit 20 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 20 ml Wasser und 20 ml gesättigte $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde bei 120 °C/4 mbar am Rotationsverdampfer einge-
40engt. Man erhielt 92 g α,ω -Diepoxypolyisobuten als helle, zähflüssige Masse.

40 ^1H -NMR (in CD_2Cl_2 , 16 Scans bei 500 MHz):

Die olefinischen Signale (5,7 ppm; 5,1 ppm; 4,8 und 4,6 ppm) waren verschwunden, neue Signale traten bei 2,6 ppm und 1,8 ppm
45 auf, entsprechend 3,9 H-Atomen.

23

Beispiel 16 (Umsetzung eines Polyisobutens mit Phenol nach Friedel-Crafts)

5 Im 1 l-Vierhalskolben wurde eine Lösung von 9,6 g (0,1 mol) Phenol in 10 ml Toluol vorgelegt, dann gab man 1,3 g (0,005 mol) BF₃-Phenolkomplex dazu. 100 g (0,02 mol) des Polyisobutens aus Beispiel 1 wurden in 200 ml Heptan gelöst und über 30 min zuge-

10 tropft. Man rührte 12 h bei Raumtemperatur und brach die Reaktion durch Zugabe von 200 ml Methanol ab. Die Methanolphase wurde verworfen, das Reaktionsgemisch wurde noch zweimal mit 200 ml Methanol gewaschen.

Die organische Phase wurde bei 140 °C/4 mbar am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt 96 g α,ω -(4-Hydroxyphenyl)polyisobuten

15 als helle, zähflüssige Masse.

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, 16 Scans bei 500 MHz):
Die olefinischen Signale (5,7 ppm; 5,1 ppm; 4,8 und 4,6 ppm) waren verschwunden, zwei neue Dublett-Signale traten bei 6,7 und

20 7,2 ppm auf, entsprechend 7,5 H-Atomen.

Beispiel 17 (Umsetzung eines Polyisobutens mit H₂S)

Im 0,3 l-Rührautoklav wurde die Lösung von 1,9 g (7,5 mmol) BF₃-Phenolkomplex in 20 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Dann presste man bei

25 Raumtemperatur 15 g H₂S und anschließend 100 g (0,02 mol) des Polyisobutens aus Beispiel 1 in 100 ml CH₂Cl₂ auf. Man hielt 4 h bei Raumtemperatur, entspannte den Autoklaven und leitete das überschüssige H₂S zur Vernichtung in Chlorbleichlauge ein. Die Lösung

30 wurde mit Wasser gewaschen und bei 140 °C/4 mbar am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt 89 g α,ω -Polyisobutendithiol als helle, zähflüssige Masse.

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, 16 Scans bei 500 MHz):
Neues Signal bei 1,9 ppm, entsprechend 1,9 H-Atomen (-SH).

35

40

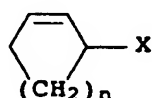
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers durch Umsetzung von

a) Isobuten und

b) einer Verbindung der Formel I



(I)

worin

X für Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Acyloxy und

n für 1, 2 oder 3 steht,

in Gegenwart

c) einer Lewis-Säure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei der Verbindung der Formel I um 3-Chlorcyclopenten handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Umsetzung außerdem in Gegenwart eines Elektronendonors erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder in einem Lösungsmittelgemisch eines halogenierten Kohlenwasserstoffs und eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff unter Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, 1-Chlorbutan und Chlorbenzol, und der aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff unter Butan, Pentan, Neopentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Heptan, Octan, Benzol, Toluol und Xylol ausgewählt ist.

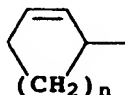
25

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lewis-Säure unter Titan-tetrachlorid, Bor-trichlorid, Zinn-tetrachlorid, Aluminium-trichlorid, Dialkylaluminiumchloriden, Alkylaluminiumdichloriden, 5 Vanadium-pentachlorid, Eisen-trichlorid und Bor-trifluorid ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei der Elektronendonator unter Pyridinen, Amiden, Lactamen, Ethern, Aminen, 10 Estern, Thioethern, Sulfoxiden, Nitrilen, Phosphinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen, ausgewählt ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das distale Ende des erhaltenen lebenden Isobutenpolymers mit wenigstens einem Comonomeren umgesetzt wird. 15
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das distale Kettenende des erhaltenen lebenden Isobutenpolymers unter Ausbildung einer ethylenisch ungesättigten Gruppe terminiert wird. 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Terminierung die Umsetzung mit einer Trialkylallylsilanverbindung, einem konjugierten Dien, eine thermische Behandlung oder eine Behandlung mit einer Base umfasst. 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisation durch Zusatz einer protischen Verbindung abgebrochen wird. 30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das erhaltene lebende Isobutenpolymer mit einem Kopplungsmittel umgesetzt wird, wodurch zwei oder mehrere Polymerketten über ihr distales Ende miteinander verbunden werden. 35
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Kopplungsmittel ausgewählt ist unter 40
- i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen,
 - ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, und
 - 45 iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylidengruppen.

26

14. Isobutenpolymer, an wenigstens einem Molekülende terminiert durch eine Gruppe der Formel II

5



(II)

10

worin n für 1, 2 oder 3 steht oder ein Funktionalisierungssprodukt davon, erhältlich durch

15

- i) Hydrosilylierung,
- ii) Hydrosulfurierung,
- iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
- iv) Epoxidierung und gegebenenfalls Umsetzung mit Nucleophilen,
- v) Hydroborierung und gegebenenfalls oxidative Spaltung,
- vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
- vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
- viii) Hydroformylierung.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F110/10 C08F2/38 C08F4/00 C08F4/06 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 628 955 A (PARRISH CHARLES I) 17 February 1953 (1953-02-17) column 4, line 31 - line 61; claims ---	14
X	WO 02 16452 A (BAYER INC ;KASZAS GABOR (CA)) 28 February 2002 (2002-02-28) claims 1,15,40 ---	14
A	WO 00 63256 A (UNIV MASSACHUSETTS LOWELL ;DOW CORNING (US)) 26 October 2000 (2000-10-26) claims ---	1-14
A	EP 0 722 957 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 24 July 1996 (1996-07-24) cited in the application claims ---	1-14
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02038

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 264 214 A (DOW CORNING) 20 April 1988 (1988-04-20) cited in the application claims	1-14
A	US 5 169 914 A (KASZAS GABOR ET AL) 8 December 1992 (1992-12-08) cited in the application claims	1-14
P, X	WO 02 48215 A (BASF AG ; LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)) 20 June 2002 (2002-06-20) page 8, line 13 - line 35; claims	14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02038

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2628955	A	17-02-1953	NONE	
WO 0216452	A	28-02-2002	CA 2316741 A1 AU 8740801 A WO 0216452 A1 EP 1313777 A1	24-02-2002 04-03-2002 28-02-2002 28-05-2003
WO 0063256	A	26-10-2000	US 6194597 B1 AU 4455900 A EP 1177219 A1 JP 2002542343 T WO 0063256 A1	27-02-2001 02-11-2000 06-02-2002 10-12-2002 26-10-2000
EP 0722957	A	24-07-1996	JP 8253531 A EP 0722957 A1 US 5777037 A	01-10-1996 24-07-1996 07-07-1998
EP 0264214	A	20-04-1988	US 4758631 A CA 1296135 C DE 3786319 D1 DE 3786319 T2 EP 0264214 A2 JP 2023811 C JP 7053768 B JP 63105005 A	19-07-1988 18-02-1992 29-07-1993 09-12-1993 20-04-1988 26-02-1996 07-06-1995 10-05-1988
US 5169914	A	08-12-1992	CA 1326322 C DE 68904109 D1 DE 68904109 T2 EP 0341012 A2 JP 1318014 A	18-01-1994 11-02-1993 17-06-1993 08-11-1989 22-12-1989
WO 0248215	A	20-06-2002	DE 10061727 A1 WO 0248215 A2	13-06-2002 20-06-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02038

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F110/10 C08F2/38 C08F4/00 C08F4/06 C08F8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 628 955 A (PARRISH CHARLES I) 17. Februar 1953 (1953-02-17) Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 61; Ansprüche ---	14
X	WO 02 16452 A (BAYER INC ;KASZAS GABOR (CA)) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Ansprüche 1,15,40 ---	14
A	WO 00 63256 A (UNIV MASSACHUSETTS LOWELL ;DOW CORNING (US)) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Ansprüche ---	1-14
A	EP 0 722 957 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 24. Juli 1996 (1996-07-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche --- -/-	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02038

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 264 214 A (DOW CORNING) 20. April 1988 (1988-04-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-14
A	US 5 169 914 A (KASZAS GABOR ET AL) 8. Dezember 1992 (1992-12-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-14
P,X	WO 02 48215 A (BASF AG ;LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 8, Zeile 13 - Zeile 35; Ansprüche	14

Formblatt PCT/SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02038

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2628955	A	17-02-1953	KEINE	
WO 0216452	A	28-02-2002	CA 2316741 A1	24-02-2002
			AU 8740801 A	04-03-2002
			WO 0216452 A1	28-02-2002
			EP 1313777 A1	28-05-2003
WO 0063256	A	26-10-2000	US 6194597 B1	27-02-2001
			AU 4455900 A	02-11-2000
			EP 1177219 A1	06-02-2002
			JP 2002542343 T	10-12-2002
			WO 0063256 A1	26-10-2000
EP 0722957	A	24-07-1996	JP 8253531 A	01-10-1996
			EP 0722957 A1	24-07-1996
			US 5777037 A	07-07-1998
EP 0264214	A	20-04-1988	US 4758631 A	19-07-1988
			CA 1296135 C	18-02-1992
			DE 3786319 D1	29-07-1993
			DE 3786319 T2	09-12-1993
			EP 0264214 A2	20-04-1988
			JP 2023811 C	26-02-1996
			JP 7053768 B	07-06-1995
			JP 63105005 A	10-05-1988
US 5169914	A	08-12-1992	CA 1326322 C	18-01-1994
			DE 68904109 D1	11-02-1993
			DE 68904109 T2	17-06-1993
			EP 0341012 A2	08-11-1989
			JP 1318014 A	22-12-1989
WO 0248215	A	20-06-2002	DE 10061727 A1	13-06-2002
			WO 0248215 A2	20-06-2002